

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 5 年 4 月 8 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 5 - 1 1 1 7 5 6

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

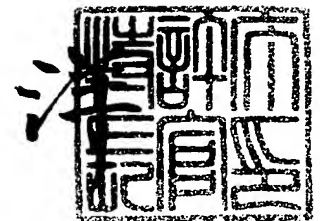
J P 2 0 0 5 - 1 1 1 7 5 6

出 願 人  
Applicant(s): 日 本 電 信 電 話 株 式 有 限 公 司

2 0 0 5 年 8 月 1 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願  
【整理番号】 NTTH167287  
【提出日】 平成17年 4月 8日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01L 21/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内  
    【氏名】 神 好人  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内  
    【氏名】 酒井 英明  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内  
    【氏名】 嶋田 勝  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000004226  
    【氏名又は名称】 日本電信電話株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100064621  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 山川 政樹  
    【電話番号】 03-3580-0961  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100067138  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 黒川 弘朗  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100098394  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 山川 茂樹  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 006194  
    【納付金額】 16,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0205287

【請求項 1】

処理対象の基板が固定される基板台と、  
この基板台を収容する処理室と、  
この処理室に連通するプラズマ生成室と、  
前記処理室及び前記プラズマ生成室の内部に磁場を形成する磁場形成手段と、  
電磁波を発生させる発振器と、  
前記電磁波を前記プラズマ生成室に導く導波管と、  
この導波管の前記プラズマ生成室への開口部に設けられた誘電体板とを備え、  
前記基板には、少なくとも2つの金属を含んでいる金属酸化物層と、この金属酸化物層の一方の面に接続された第1電極と、金属酸化物層の他方の面側に接続された第2電極とを少なくとも備えた機能素子が形成され、  
前記プラズマ生成室で生成されて前記処理室に引き出されたECRプラズマを、互いに異なる位置で前記第1電極及び前記第2電極に作用させることで前記金属酸化物層に電圧が印加された状態とする  
ことを特徴とする電気的処理装置。

【請求項 2】

請求項1記載の電気的処理装置において、  
前記ECRプラズマは、電子サイクロトロン共鳴により生成されて発散磁界により運動エネルギーが与えられ、前記処理室に引き出された電子サイクロトロン共鳴プラズマである  
ことを特徴とする電気的処理装置。

【請求項 3】

請求項1または2記載の電気的処理装置において、  
前記金属酸化物層は、前記第1電極と前記第2電極との間に印加された電気信号により抵抗値が変化するものである  
ことを特徴とする電気的処理装置。

【請求項 4】

請求項3記載の電気的処理装置において、  
前記金属酸化物層は、第1電圧値以上の電圧印加により第1抵抗値を持つ第1状態となり、前記第1電圧とは極性の異なる第2電圧値以下の電圧印加により前記第1抵抗値より低い第2抵抗値を持つ第2状態となるものである  
ことを特徴とする電気的処理装置。

【請求項 5】

請求項1～4のいずれか1項に記載の電気的処理装置において、  
前記金属酸化物層は、  
少なくとも第1金属及び酸素から構成された基部層と、  
前記第1金属、第2金属、及び酸素の化学量論的組成の結晶からなり、前記基部層の中に分散された複数の微結晶粒と  
を少なくとも備えるものである  
ことを特徴とする電気的処理装置。

【請求項 6】

請求項5記載の電気的処理装置において、  
前記基部層は、前記第1金属、前記第2金属、及び酸素から構成され、化学量論的組成に比較して第2金属の組成比が小さいものである  
ことを特徴とする電気的処理装置。

【請求項 7】

請求項5または6記載の電気的処理装置において、  
前記基部層は、前記第1金属、前記第2金属、及び酸素の柱状結晶を含むものである  
ことを特徴とする電気的処理装置。

【請求項 8】

請求項 5～7 のいずれか 1 項に記載の電気的処理装置において、

前記金属酸化物層は、前記基部層に接して配置され、少なくとも前記第 1 金属、及び酸素から構成され、柱状結晶及び非晶質の少なくとも 1 つである金属酸化物単一層を備えるものである

ことを特徴とした電気的処理装置。

【請求項 9】

請求項 8 記載の電気的処理装置において、

前記金属酸化物単一層は、前記第 1 金属、前記第 2 金属、及び酸素から構成され、化学量論的組成に比較して第 2 金属の組成比が小さいものである

ことを特徴とする電気的処理装置。

【請求項 10】

請求項 8 または 9 記載の電気的処理装置において、

前記金属酸化物単一層は、前記微結晶粒を含まないものである

ことを特徴とする電気的処理装置。

【請求項 11】

請求項 5～10 のいずれか 1 項に記載の電気的処理装置において、

前記金属酸化物層を構成している前記第 1 金属はチタンであり、前記第 2 金属はビスマスであり、前記基部層は、化学量論的組成に比較して過剰なチタンを含む層からなる非晶質状態のものである

ことを特徴とする電気的処理装置。

【発明の名称】 電氣的処理装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気信号により抵抗値が変化するなどの特性を備えた金属酸化物の薄膜を用いた素子などに対し、プラズマを利用して電氣的な処理を施す電氣的処理装置に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、メモリには、半導体装置が多く用いられてきた。この中の1つとして、DRAM (Dynamic Random Access Memory) が広く使用されている。DRAMの単位記憶素子（以下、メモリセルという）は、1個のキャパシタと1個のMOSFET (Metal-oxide-semiconductor field effect transistor) からなり、選択されたメモリセルのキャパシタに蓄えられた電荷の状態に対応する電圧変化を、デジタル信号の「0」あるいは「1」として読み取ることで、メモリ動作をさせている。

【0003】

しかし、DRAMでは、キャパシタに蓄えられた電荷が時間とともに減少するため、通電しながらデータを保持しなければならないという欠点を有している。また、DRAMでは、データを読み出す毎にキャパシタの電荷の状態が変化するため、再書き込みが必要となる。これらの問題は、ユビキタスサービス社会で必要となる低消費電力で高速動作をするメモリ装置を開発する上で、大きな制限となっている。

【0004】

現在、高速かつ不揮発なメモリとして、強誘電体の分極を用いた強誘電体メモリ (FeRAM: Ferroelectric RAM) や、強磁性体の磁気抵抗を用いた強磁性体メモリ (MRAM: Magnetoresist RAM) などが注目されており、盛んに研究されている。この中で、FeRAMは、既に実用化されていることもあり、諸処の課題を解決できれば、フラッシュメモリやロジックのDRAMも置き換えできると期待されている。

【0005】

強誘電体材料のうち、FeRAMには、主に酸化物強誘電体が使用されている。酸化物強誘電体は、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{PbTiO}_3$ などのペロブスカイト構造 (Perovskite)、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{LiTaO}_3$ などの擬イルメナイト構造 (Pseudo-ilmenite)、 $\text{PbNb}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ などのタングステン・ブロンズ (TB) 構造 (Tungsten-bronze)、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ などのビスマス層状構造 (Bismuth layer-structure ferroelectric, BLSF) 等、 $\text{Pb}_2\text{Nd}_2\text{O}_7$ などのパイロクロア構造 (Pyrochlore) に分類される。

【0006】

これらの中でも $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (PZT) で代表される鉛系強誘電体が、実用上で主流となっている。しかしながら、鉛含有物や鉛酸化物は、労働安全衛生法により規制される材料であり、生態への影響や環境負荷の増大などが懸念される。このため欧米では、生態学的見知及び公害防止の面から規制対象となりつつある。

【0007】

近年の環境負荷軽減の必然性から、非鉛系（無鉛）で鉛系強誘電体の性能に匹敵する強誘電体材料が世界的に注目されており、この中でも無鉛ペロブスカイト型強誘電体やビスマス層状構造強誘電体 (BLSF) が有望とされている。ビスマス層状構造強誘電体は、分極特性に大きな特徴を持ち、配向軸の向きにより分極量が10倍程度変化することや、分極を反転させた回数による劣化が少なく、Pb系よりも疲労特性に優れているという報告もなされている。しかし、ビスマス層状構造強誘電体は、鉛系強誘電体に比べ分極量が小さく成膜法・加工法ともに課題が多いのも事実である（非特許文献1参照）。

【0008】

フラッシュメモリの代わりとして期待されるFeRAMには、主に、スタック型とFET型に分類される。スタック型は、1トランジスタ1キャパシタ型FeRAMとも呼ばれ

、この構造がツェンツル型でアハシノを持つものと、フレーツル型でアハシノを持つもの、立体型キャパシタを持つものがある。これらの構造では、キャパシタ中の強誘電体の分極の向きにより、トランジスタを流れる電流量が変化することを利用し、メモリの「0」と「1」とを読み出すようにしている。また、強誘電体の分極は、通電せずに保持することができるので、F e R A Mは、不揮発性も有している。しかしながら、F e R A Mは、データを読み出すときに分極の反転が伴うことがあり、破壊読み出し動作になるという欠点を有している。また、F e R A Mは、1つのメモリセルが専有する面積が大きいため、高集積化が容易ではない。

#### 【0009】

上述したスタック型F e R A Mに対し、F E T型F e R A Mは、次世代を担うF e R A Mとして期待されている。F E T型F e R A Mは、1トランジスタ型F e R A Mとも呼ばれ、この構造から、M O S F E Tのゲート電極とチャネル領域のゲート絶縁膜の代わりに強誘電体膜を配置したM F S (Metal-ferroelectric-semiconductor) 型F e R A M、M O S F E Tのゲート電極の上に強誘電体膜を配置したM F M I S (Metal-ferroelectric-metal-insulator-semiconductor) 型F e R A M、さらにM O S F E Tのゲート電極とゲート絶縁膜の間に強誘電体膜を配置したM F I S (Metal-ferroelectric-insulator-semiconductor) 型F e R A Mなどの1トランジスタ型F e R A Mがある(非特許文献2参照)。

#### 【0010】

これらのF e R A Mは、M O S F E Tの動作に強誘電体の分極を適用させたものであり、分極の状態により、ゲート絶縁膜直下の半導体表面にチャネルが形成される場合と、形成されない場合との状態を作り出し、このときのソースドレイン間の電流値を読み取り、電気的なデジタル信号の「0」あるいは「1」として取り出すことで、メモリ動作を実現している。

#### 【0011】

F E T型F e R A Mでは、動作原理から、データ読み出しを行っても、強誘電体の分極量は変化しないことから非破壊読み出しが可能であり、高速動作が期待されている。また、1トランジスタ1キャパシタ型F e R A Mに比べて専有面積も小さくできることから、高集積化に有利である特徴を持つ。

#### 【0012】

しかしながら、上述した構成では、強誘電体の層を半導体上に形成することになるが、よく知られているように、半導体上に強誘電体の層を形成することは非常に困難である。例えば、S iなどの半導体基板を用いた場合、強誘電体の成膜に良く用いられるゾルゲル法や有機金属化学気相堆積(Metal-Organic Chemical Vapor Deposition: M O C V D)法などでは、高温での成膜が必要となるため、半導体の表面が酸化又は変質してしまう。これにより、界面に不要な酸化膜や欠陥を形成してしまい、これらがメモリ特性を大きく悪化させる原因となる。

#### 【0013】

実際、界面での酸化膜は強誘電体の分極保持を妨げるような減分極電界を発生させるため、メモリの保持特性を著しく悪くしてしまう。また欠陥の形成は、ゲートからチャネルへのリーク電流を増大させるため、トランジスタのO N / O F F比を劣化させてしまう。このような問題点を解決するため、強誘電体と半導体に間に高誘電率の絶縁膜を挟む構造が提案されているが、やはり減分極電界の影響を無視することができず、長期の分極保持は非常に困難であるという報告が多い。

#### 【0014】

上述したことから明らかなように、次世代のメモリとして注目されているF e R A Mを実現するためには、基板上への強誘電体薄膜の形成が非常に重要である。現在までに様々な形成装置及び種々の薄膜形成方法が試みられている。例えば、前述したゾルゲル法やM O C V D方法に加え、パルス・レーザ・デポジション(Pulsed laser deposition, P L D)、高周波スパッタリング法(rf-sputtering、R Fスパッタ法やマグネトロンスパッタ法

とも呼ぶ)、E C R へバツノ法 (Electron cyclotron resonance sputtering) などがある。

#### 【0015】

ゾルゲル法などの化学溶液堆積法は、強誘電体の基材を有機溶媒に溶解して基板に塗布し、この塗布膜を焼結する手順を繰り返し、所定の膜厚とした強誘電体層を形成する方法である。ゾルゲル法は、簡便で比較的大面積に膜が形成できるのが特徴であるが、塗布する基板との濡れ性の問題や、形成した膜中に溶媒が残ってしまうことによる汚染などの多くの欠点を抱えている。

#### 【0016】

MOCVD法は、大面積に結晶性の良い膜を形成でき、かつ段差被覆特性にも優れた強誘電体の成膜手法として、多くの注目を集めている。しかしながら、ソースガスの供給するため有機溶剤を使用するため、膜中の炭素原子による汚染が大きな問題点となる。利用するガスの取り扱いが容易ではなく、装置が非常に大掛かりになってしまう。

#### 【0017】

形成される薄膜の純度や組成に関しては、PLD法は有効な成膜手法である。これは、エキシマレーザなどの強力なレーザ光源で強誘電体材料のターゲットをアブレーションすることにより放出される原子、イオン、クラスターを基板に堆積させ、薄膜を形成する方法である。PLD法では、比較的結晶性の良い薄膜を形成することから、大きな関心が寄せられている。しかし、レーザがターゲットに照射される面積が小さいため、基板の上に形成される薄膜に大きな面内分布が生じてしまい、大面積での成膜は容易ではない。従って、量産をするなど工業的な観点からは、現在のPLD法は極めて不利な手法である。

#### 【0018】

上述した種々の膜形成方法に対し、強誘電体膜の形成方法としてスパッタリング法（単にスパッタ法ともいう）が注目されている。スパッタ法は、危険度の高いガスや有毒ガスなどを用いることなく、堆積する膜の表面凹凸（表面モフォロジ）が比較的良いなどの理由により、有望な成膜装置・方法の1つになっている。

#### 【0019】

従来から使用されているRFスパッタ法においては、ターゲットとして対象とする化合物の焼結体を用い、酸化物強誘電体を堆積している。ところが、不活性ガスとしてアルゴン、反応性ガスとして酸素を用いてスパッタした場合、基板の上に形成された強誘電体薄膜中に酸素が十分に取込まれず、良好な膜質の強誘電体薄膜が得られないという問題点があった。このため、上述したスパッタ法では、膜を形成した後に酸素中でのアニーリングが必要とされてきた。

#### 【0020】

一方、スパッタ膜の膜質改善の方法として、電子サイクロトロン共鳴（ECR）によりプラズマを発生させ、このプラズマの発散磁場を利用して作られたプラズマ流を基板に照射し、同時にターゲットと接地と間に高周波又は負の直流電圧を印加し、ECRで発生したプラズマ流中のイオンをターゲットに引き込み衝突させて、スパッタリングすることにより、膜を基板上に堆積させるECRスパッタ法がある。

#### 【0021】

ECRを利用したプラズマは、低ガス圧（0.01Pa程度）での放電、低エネルギー（数10eV程度）領域でのイオンエネルギーの制御、高イオン化率などの優れた特性を有する。ECRプラズマ中のイオンは、ターゲットに印加される負電荷により、ターゲット材料をスパッタするとともに、スパッタされて基板の上に飛来した原料粒子に適度なエネルギーを与え、原料粒子と酸素との結合反応を促進することになり、堆積した膜の膜質改善になると考えられている。従って、ECRスパッタ法では、低い基板温度で高品質の膜が形成できることが大きな特徴であり、表面モフォロジも極めて優れたものとなる。特にゲート絶縁膜の形成においては、この有効性を発揮している（特許文献1，特許文献2参照）。

#### 【0022】

また、上記のヘパソノ伝を用いた強誘電体薄膜形成の検討についてもいくつかが報告されている（特許文献3、特許文献4参照）。これらでは、バリウム又はストロンチウムを含む強誘電体の製造について報告されている。また、ECRスパッタ法による $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の製造法についても報告されている（非特許文献2参照）。

#### 【0023】

上述したようなメモリを取り巻く状況に対し、強誘電体の分極量により半導体の状態を変化させる（チャンネルを形成する）などの効果によりメモリを実現させるのではなく、半導体基板の上部に直接形成した強誘電体層の抵抗値を変化させ、結果としてメモリ機能を実現する技術が提案されている（特許文献5参照）。強誘電体層の抵抗値の制御は、2つの電極の間に電圧を印加することで行う。

#### 【0024】

【特許文献1】特許第2814416号公報

【特許文献2】特許第2779997号公報

【特許文献3】特開平10-152397号公報

【特許文献4】特開平10-152398号公報

【特許文献5】特開平7-263646号公報

【非特許文献1】塩崎忠 監修、「強誘電体材料の開発と応用」、シーエムシー出版

【非特許文献2】増本らのアプライド・フィジクス・レター、第58号、243頁、1991年、(Appl. Phys. Lett., 58, 243, (1991))。

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0025】

しかしながら、特許文献5に提案されている構造は、前述したMFS型FeRAMのゲート電極直下と同様に、半導体の上に強誘電体層を備える構造となっている。従って、特許文献5の素子では、MFS型FeRAMの製造過程に最大の問題となる半導体上の良質な強誘電体層の形成が困難であるばかりでなく、半導体と強誘電体層との間に半導体酸化物が形成されてしまい、減分極電界の発生や多くの欠陥の発生が特性に大きく影響し、長時間のデータ保持は不可能であることが予想される。実際、上記素子では、2分程度の保持時間しか達成されておらず、1分程度でデータの再書き込みを強いられることになる。また、メモリとしてのON/OFF比も3程度であり、十分なものではなかった。

#### 【0026】

また、上記素子に見られる電流電圧ヒステリシスは、半導体基板と強誘電体層の界面に発生した欠陥に、電子又はホールが捕獲（トラップ）されるために起きるとされている。このため、特許文献5では、強誘電体に接する材料は金属ではなく、キャリアの少ない半導体基板が好ましいとされている。金属のようにキャリアが多数の場合は、これらの電気伝導が支配的となってしまい、界面でのトラッピング効果が顕著でなくなるため、ヒステリシスが発現しにくいものと考えられている。これを防ぐために、半導体基板はキャリア数を制御する役割を担っており、特許文献5の構造では不可欠な要素となっている。しかしながら、このような界面におけるトラッピング現象が電流電圧特性のヒステリシスの原因の場合、メモリの保持時間は誘電緩和時間程度となってしまい、原理的に長期のメモリ保持は望めない構成となる。

#### 【0027】

本発明は、以上のような問題点を解消するためになされたものであり、より安定に状態の保持が得られるなど、金属酸化物から構成された材料を用いて安定した動作が得られる素子を作製するために用いる新たな処理装置の提供を目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0028】

本発明に係る電氣的処理装置は、処理対象の基板が固定される基板台と、この基板台を収容する処理室と、この処理室に連通するプラズマ生成室と、処理室及びプラズマ生成室の内部に磁場を形成する磁場形成手段と、電磁波を発生させる発振器と、電磁波をプラズ



マエ成室に等々、等収目し、この等収目のノノヘマエ成室、の両口部に設けつれた前電極とを備え、基板には、少なくとも2つの金属を含んでいる金属酸化物層と、この金属酸化物層の一方の面に接続された第1電極と、金属酸化物層の他方の面側に接続された第2電極とを少なくとも備えた機能素子が形成され、前記プラズマ生成室で生成されて前記処理室に引き出されたE C Rプラズマを、互いに異なる位置で第1電極及び第2電極に作用させることで金属酸化物層に電圧が印加された状態とするようにしたものである。この装置によれば、例えば、第1電極に接続する配線の一端をE C Rプラズマの周辺部に晒し、第2電極がE C Rプラズマによるプラズマ流中の中央部に晒される状態とすれば、プラズマ流中の分布から発生する電位差で、これら2つの電極間に電圧が印加され、金属酸化物に電圧が印加された状態が得られる。なお、E C Rプラズマは、電子サイクロトロン共鳴により生成されて発散磁界により運動エネルギーが与えられ、処理室に引き出された電子サイクロトロン共鳴プラズマである。

#### 【0029】

上記電氣的処理装置において、処理の対象となる機能素子を構成している金属酸化物層は、第1電極と第2電極との間に印加された電氣信号により抵抗値が変化するものである。また、金属酸化物層は、第1電圧値以上の電圧印加により第1抵抗値を持つ第1状態となり、第1電圧とは極性の異なる第2電圧値以下の電圧印加により第1抵抗値より低い第2抵抗値を持つ第2状態となるものである。また、金属酸化物層は、少なくとも第1金属及び酸素から構成された基部層と、第1金属、第2金属、及び酸素の化学量論的組成の結晶からなり、基部層の中に分散された複数の微結晶粒とを少なくとも備えるものである。また、基部層は、第1金属、第2金属、及び酸素から構成され、化学量論的組成に比較して第2金属の組成比が小さいものである。また、基部層は、第1金属、第2金属、及び酸素の柱状結晶を含むものである。また、金属酸化物層は、基部層に接して配置され、少なくとも第1金属、及び酸素から構成され、柱状結晶及び非晶質の少なくとも1つである金属酸化物単一層を備えるものである。また、金属酸化物単一層は、第1金属、第2金属、及び酸素から構成され、化学量論的組成に比較して第2金属の組成比が小さいものである。また、金属酸化物単一層は、微結晶粒を含まないものである。また、金属酸化物層を構成している第1金属はチタンであり、第2金属はビスマスであり、基部層は、化学量論的組成に比較して過剰なチタンを含む層からなる非晶質状態のものである。

#### 【発明の効果】

#### 【0030】

以上説明したように、本発明では、プラズマ生成室で生成された処理室に引き出されたE C Rプラズマを、互いに異なる位置で第1電極及び第2電極に作用させることで金属酸化物層に電圧が印加された状態とするようにしたので、より安定に状態の保持が得られるなど、金属酸化物から構成された材料を用いて安定した動作が得られる素子が作製できるようになるという優れた効果が得られる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0031】

以下、本発明の実施の形態について図を参照して説明する。図1は、本発明の実施の形態における電氣的処理装置の構成例を概略的に示す構成図(a)と、部分を拡大して示す説明図(b)である。図1に示す電氣的処理装置は、処理室101とこれに連通するプラズマ生成室102とを備えている。処理室101は、図示していない真空排気装置に連通し、真空排気装置によりプラズマ生成室102とともに内部が真空排気される。処理室101には、電氣的初期化処理の対象となる基板201が固定される基板ホルダ104が設けられている。

#### 【0032】

プラズマ生成室102は、真空導波管106に連通し、真空導波管106は、石英窓107を介して導波管108に接続されている。導波管108は、マイクロ波発生部105に連通している。また、プラズマ生成室102の周囲及びプラズマ生成室102の上部には、磁気コイル(磁場形成手段)110が備えられている。これら、マイクロ波発生部1

り、導波管 108 の途中に、モード変換器を設けるようにする構成もある。なお、図 1 では、マイクロ波発生部 105 より供給されたマイクロ波電力を、導波管 108 において一旦分岐し、プラズマ生成室 102 上部の真空導波管 106 に、プラズマ生成室 102 の側方から石英窓 107 を介して結合させているが、これに限るものではない。図 1 に示す紙面において、プラズマ生成室 102 の上部方向から導波管が接続されているもよい。

#### 【0033】

また、図 1 (b) の部分拡大図には、処理対象となる素子が形成された基板 201 が例示されている。基板 201 の上には、共通に設けられた下部電極層 202 の上に、やはり共通に設けられた金属酸化物層 203 を備え、金属酸化物層 203 の上に、各素子毎に設けられた上部電極 204 が形成されている。金属酸化物層 203 は、例えば、膜厚 30 ~ 200  $\mu\text{m}$  程度に構成され、また、Bi と Ti と O とから構成されたものである。このように構成された素子においては、金属酸化物層 203 が上部電極 204 と下部電極層 202 との間に印加された電気信号により抵抗値が変化し、金属酸化物層 203 の抵抗値の状態により、上部電極 204 と下部電極層 202 との間に流れる電流の状態が変化する。

#### 【0034】

図 1 に示す電氣的処理装置の動作例について説明すると、まず、処理室 101 及びプラズマ生成室 102 内を  $10^{-5}\text{Pa}$  から  $10^{-4}\text{Pa}$  に真空排気した後、不活性ガス導入部 111 より不活性ガスであるアルゴンガスを導入し、プラズマ生成室 102 内を例えば  $10^{-3} \sim 10^{-2}\text{Pa}$  程度の圧力にする。この状態で、磁気コイル 110 よりプラズマ生成室 102 内に 0.0872 T の磁場を発生させた後、導波管 108、石英窓 107 を介してプラズマ生成室 102 内に 2.45 GHz のマイクロ波を導入し、電子サイクロトロン共鳴 (ECR) プラズマを発生させる。

#### 【0035】

ECR プラズマは、磁気コイル 110 からの発散磁場により、基板ホルダ 104 の方向にプラズマ流を形成する。生成された ECR プラズマのうち、電子は磁気コイル 110 で形成される発散磁場によりプラズマ生成室 102 より処理室 101 の側に引き出され、基板 201 の表面に照射される。このとき同時に、ECR プラズマ中のプラスイオンが、電子による負電荷を中和するように、すなわち、電界を弱めるように基板 201 側に引き出され、処理対象の基板 201 の表面に照射される。このように各粒子が照射される間に、プラスイオンの一部は電子と結合して中性粒子となる。

#### 【0036】

このように基板 201 に照射されるプラズマ流中のエネルギー分布は、プラズマ流の発散方向に垂直な断面では、磁界の分布を反映して中心から周辺に向かって分布を持っている。このエネルギー分布は、発散磁界の発散度により数 eV から数 10 eV の間で制御可能であり、中心と周辺との間で数ボルトから数十 V の電位差を発生させることができる。従って、図 1 (b) に部分を拡大して示すように、下部電極層 202 に接続する配線の一端をプラズマ流の周辺部に晒し、上部電極 204 がプラズマ流中の中央部に晒される状態とすれば、プラズマ流中の分布から発生する電位差で、これら 2 つの電極間に電圧が印加され、金属酸化物層 203 に電氣的初期化 (Electrical Orientation: EO) 処理に必要な電圧を印加することが可能となる。

#### 【0037】

金属酸化物層 203 にこの EO 処理を施すことで、前述した素子の特性が得られるようになる。例えば、Ar を主成分とするプラズマを発生させて素子に照射することで、1 秒から数十秒という短い時間で EO 処理をすることが可能である。また、上述したようにプラズマを利用することで、図 1 (b) に示すように、複数の素子に対して、同時に EO 処理をすることも可能である。ECR プラズマ流の分布から発生する電位差を、複数の素子の EO 処理に必要な電位差を超える値に制御することで、装置に集積されている複数の素子に対して EO 処理をすることが可能となる。

なお、上述では、基板ホルダ104に電界を印加するようにはしていないが、次に説明するように、電界を印加するようにしてもよい。例えば、図1(c)に示すように、基板ホルダ104に、マッチング制御部121を介して高周波電源122が接続された状態とし、例えば、13.56MHzの高周波が基板ホルダ104に印加可能としてもよい。このように基板ホルダ104に電界を印加することで、載置される基板の雰囲気電界が制御可能となる。また、基板ホルダ104に、例えば、100℃～800℃に基板201を加熱するヒータ（基板加熱機構）123を内蔵させるようにしてもよい。このように基板201が加熱された状態とすることで、E0処理の効果を向上させることが可能となる。さらに、基板ホルダ104の裏側（図1(a)においては排気側）に補助コイル124が配置されているようにしてもよい。補助コイル124により発散磁界が制御可能となり、基板201に印加する電圧の制御が可能となる。

## 【 0 0 3 9 】

次に、処理対象となる素子について、より詳細に説明する。なお、以下の説明で示す電圧値や電流値は、図1に示す電気的処理装置によるE0処理がなされた実際の素子で観測されたものを例としている。従って、本現象は、以下に示す数値に限るものではない。実際に素子に用いる膜の材料や膜厚、及び他の条件により、他の数値が観測されることがある。

## 【 0 0 4 0 】

図2は、下部電極層203に印加する電圧（ゲート電圧）をゼロから負の方向に減少させた後にゼロに戻し、さらに正の方向に増加させ、最後に再びゼロに戻したときに金属酸化物層203を流れる電流値が描くヒステリシスの特性を表している。まずはじめに、下部電極層203により印加する電圧を0Vから負の方向に徐々に印加させた場合、金属酸化物層203を流れる負の電流は比較的少ない（-0.1Vで約-0.12mA程度）。

## 【 0 0 4 1 】

しかし、-0.4Vを超えると負の電流値が増加し始める。さらに-1Vまで電圧を下げた後、逆に負の電圧を小さくしていくと、先ほどよりも絶対値が大きな負の電流が流れる状態が保持されたまま、負の電流値は減少していく。このとき、電流値は-0.1Vで約-0.63mAであり、先ほどよりも5倍程度抵抗値が低く、電流が流れやすい状態である。印加する電圧をゼロに戻すと、電流値もゼロとなる。

## 【 0 0 4 2 】

次に、下部電極層203に正の電圧を印加していく。この状態では、正の電圧が小さいときは、前の履歴を引き継ぎ、比較的大きな正の電流が流れる（0.1Vで約0.63mA）。ところが、0.7V程度まで正の電圧を印加すると、正の電流が突然減少する。最後に、+1Vから0Vに向かって印加する正の電圧を減少させると、正の電流値もこの流れにくい状態を保持したまま減少し、ゼロに戻る。このとき、正の電流値は、0.1Vで約0.12mA程度である。

## 【 0 0 4 3 】

以上に説明したような、金属酸化物層203中を流れる電流のヒステリシスは、下部電極層203に印加する電圧により金属酸化物層203の抵抗値が変化することが原因で発現すると解釈できる。ある一定以上の大きさの負の電圧 $V_{W1}$ を印加することにより、金属酸化物層203は電流が流れやすい「低抵抗状態」（ON状態）に遷移する。一方、ある一定の大きさの正の電圧 $V_{W0}$ を印加することにより、金属酸化物層203は電流が流れにくい「高抵抗状態」（OFF状態）に遷移すると考えられる。

## 【 0 0 4 4 】

金属酸化物層203には、これらの低抵抗状態と高抵抗状態の2つの安定状態が存在し、各々の状態は、前述した一定以上の正あるいは負の電圧を印加しない限り、ONもしくはOFFの各状態を維持する。なお、上述した $V_{W0}$ の値は約+1V程度であり、 $V_{W1}$ の値-1V程度であり、高抵抗状態と低抵抗状態の抵抗比は約10～100程度である。上記のような、電圧により金属酸化物層203の抵抗が変化する現象を用いることで、不揮発

は、非微視的動機が可能な「メモリ」な「微視系」が実現される。このように付はる備える金属酸化物層 203 は、ECR スパッタ法により形成可能である。

#### 【0045】

例えば、Bi と Ti の割合が 4 : 3 の酸化物焼結体 (Bi-Ti-O) からなるターゲットを用い、プラズマガスとしてアルゴン (Ar) と酸素ガスとを用いた ECR スパッタ法により、金属酸化物層 203 が形成可能である。ECR スパッタ法による金属酸化物層 203 の形成について詳述すると、まず、300℃～700℃の範囲に基板 201 が加熱されている状態とする。また、プラズマ生成室内に、例えば流量 20 sccm で希ガスである Ar ガスを導入し、例えば  $10^{-3}$  Pa ～  $10^{-2}$  Pa 台の圧力に設定する。この状態で、プラズマ生成室に電子サイクロトロン共鳴条件の磁場を与え、この後、2.45 GHz のマイクロ波 (例えば 500 W) をプラズマ生成室に導入し、このマイクロ波の導入により、プラズマ生成室に ECR プラズマが生成された状態とする。

#### 【0046】

生成された ECR プラズマは、磁気コイルの発散磁場によりプラズマ生成室より処理室側に放出される。また、プラズマ生成室の出口に配置された焼結体ターゲットに、13.56 MHz の高周波電力 (例えば 500 W) を供給する。このことにより、焼結体ターゲットに Ar 粒子が衝突してスパッタリング現象を起こし、Bi 粒子と Ti 粒子が飛び出す。

#### 【0047】

焼結体ターゲットより飛び出した Bi 粒子と Ti 粒子は、プラズマ生成室より放出された ECR プラズマ、及び、放出された ECR プラズマにより活性化した酸素ガスと共に、加熱されている下部電極層 202 の表面に到達し、活性化された酸素により酸化される。なお、反応ガスとしての酸素 ( $O_2$ ) ガスは、以降にも説明するように Ar ガスとは個別に導入され、例えば、例えば流量 1 sccm で導入されている。焼結体ターゲットは酸素を含んでいるが、酸素を供給することにより堆積している膜中の酸素不足を防ぐことができる。以上に説明した ECR スパッタ法による膜の形成で、例えば、膜厚 40 nm 程度の金属酸化物層 203 が形成された状態が得られる。

#### 【0048】

次に、ECR スパッタ法により形成される  $Bi_4Ti_3O_{12}$  膜の特性について、より詳細に説明する。発明者らは、ECR スパッタ法を用いた  $Bi_4Ti_3O_{12}$  膜の形成について注意深く観察を繰り返すことで、温度と導入する酸素流量によって、形成される  $Bi_4Ti_3O_{12}$  膜の組成が制御できることを見いだした。なお、このスパッタ成膜では、ビスマスとチタンが 4 : 3 の組成を持つように形成された酸化物焼結体ターゲット ( $Bi_4Ti_3O_x$ ) を用いている。図 3 は、ECR スパッタ法を用いて  $Bi_4Ti_3O_{12}$  を成膜した場合の、導入した酸素流量に対する成膜速度の変化を示した特性図である。また、図 3 は、基板に単結晶シリコンを用い、基板温度を 420℃とした条件の結果である。

#### 【0049】

図 3 より、酸素流量が 0～0.5 sccm と小さいとき、酸素流量が 0.5～0.8 sccm の時、酸素流量が 0.8 sccm 以降の時の領域に分かれることがわかる。この特性について、高周波誘導結合プラズマ発光 (ICP) 分析と透過型電子顕微鏡の断面観察を実施し、成膜された膜を詳細に調べた。調査の結果、酸素流量が 0～0.5 sccm と小さい時には、ターゲット 205 に Bi-Ti-O の焼結ターゲットを使用しているのにも拘わらず、Bi がほとんど含まれない Ti-O が主成分の結晶膜が形成されていることが判明した。この酸素領域を酸素領域 A とする。

#### 【0050】

また、酸素流量が 0.8～3 sccm 程度の場合は、 $Bi_4Ti_3O_{12}$  の化学量論的組成の微結晶又は柱状結晶で成膜していることが判明した。この酸素領域を酸素領域 C とする。さらに、酸素流量が 3 sccm 以上の場合には、Bi の割合が多い膜となり、 $Bi_4Ti_3O_{12}$  の化学量論的組成からずれてしまうことが判明した。この酸素領域を酸素領域 D とする。さらにまた、酸素流量が 0.5～0.8 sccm の場合は、酸素領域 A の膜と酸素領域 C の中間

的な成膜となることが判明した。この酸素領域で酸素領域Dになる。

#### 【0051】

これらの供給する酸素に対して、4つの領域に分かれて、組成変化することは今まで知られておらず、ECRスパッタ法で $\text{Bi}-\text{Ti}-\text{O}$ の焼結ターゲットを用いて $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を成膜した場合の特徴的な成膜特性であるといえる。この領域を把握した上で、成膜を制御することで所望の組成と膜質の膜が得られることになる。さらに別の厳密な測定結果より、得られた膜が強誘電性を明らかに示す成膜条件は、化学量論的組成が実現できている酸素領域Cであることが判明した。

#### 【0052】

次に、図3中の酸素領域A内の $\alpha$ 、酸素領域B内の $\beta$ 、酸素領域C内の $\gamma$ の酸素流量条件で作製したピスマスチタン酸化物薄膜の状態について、図4を用いて説明する。図4は、作製した薄膜（ピスマスとチタンと酸素とを含む）の断面を透過型電子顕微鏡で観察した結果を示している。図4において、(a)、(b)、(c)、(d)は、顕微鏡写真であり、(a')、(b')、(c')、(d')は、各々の状態を模式的に示した模式図である。まず、酸素流量を0とした条件 $\alpha$ では、図4(a)及び図4(a')に示すように、膜全体が柱状結晶から構成されている。条件 $\alpha$ で作製した薄膜の元素の組成状態をEDS（エネルギー分散形X線分光）法で分析すると、ピスマスが含まれていなく、この膜は、酸化チタンであることがわかる。

#### 【0053】

次に、酸素流量を0.5 sccmとした条件 $\beta$ では、図4(b)及び図4(b')に示すように、作製した薄膜は2層に分離しており、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の化学量論的組成に比較して過剰なチタンを含む金属酸化物単一層234と、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の化学量論的組成に比較して過剰なチタンを含む基部層231とから構成され、基部層231の中に $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の結晶からなる粒径3～15 nm程度の複数の微結晶粒232が分散している状態が確認される。基部層231は、非晶質の状態となっている。

#### 【0054】

次に、酸素流量を1 sccmとした条件 $\gamma$ では、図4(c)及び図4(c')に示すように、基部層231の中に微結晶粒232が分散している状態が確認される。ただし、基部層231及び金属酸化物単一層234は、ともにほぼピスマスが存在していない状態となっている。以上に示した状態は、成膜時の温度条件が420℃である。なお、図4(d)及び図4(d')は、酸素流量を1 sccmとした条件で作製した膜の観察結果であるが、以降に説明するように、膜形成時の温度条件が異なる。

#### 【0055】

ECRスパッタ法により形成される $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 膜の特徴は、成膜温度にも関係する。図5は、基板温度に対する成膜速度と屈折率の変化を示したものである。図5には、図3に示した酸素領域Aと酸素領域Cと酸素領域Dに相当する酸素流量の成膜速度と屈折率の変化が示してある。図5に示すように、成膜速度と屈折率が、温度に対してともに変化することがわかる。

#### 【0056】

まず、屈折率に注目すると、酸素領域A、酸素領域C、酸素領域Dのいずれの領域に関して同様の振る舞いを示すことがわかる。具体的には、約250℃程度までの低温領域では、屈折率は約2と小さくアモルファス的な特性を示している。300℃から600℃での中間的な温度領域では、屈折率は、約2.6と論文などで報告されているバルクに近い値となり、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の結晶化が進んでいることがわかる。これらの数値に関しては、例えば、山口らのジャパニーズ・ジャーナル・アブライド・フィジクス、第37号、5166頁、1998年、(Jpn. J. Appl. Phys., 37, 5166(1998).)などを参考にしたい。

#### 【0057】

しかし、約600℃を超える温度領域では、屈折率が大きくなり表面モフォロジ（表面凹凸）が大きくなってしまい結晶性が変化しているものと思われる。この温度は、 $\text{Bi}_4$

113012のエネルギー密度であるが、同じように低い、成膜している基板表面にビームプラズマが照射されることでエネルギーが供給され、基板温度が上昇して酸素欠損などの結晶性の悪化が発生しているとすれば、上述した結果に矛盾はないものとする。成膜速度の温度依存性についてみると、各酸素領域は、同じ傾向の振る舞いを示すことがわかる。具体的には、約200℃までは、温度と共に成膜速度が上昇する。しかし、約200℃から300℃の領域で、急激に成膜速度が低下する。

#### 【0058】

約300℃に達すると成膜速度は600℃まで一定となる。この時の各酸素領域における成膜速度は、酸素領域Aが約1.5nm/min、酸素領域Cが約3nm/min、酸素領域Dが約2.5nm/minであった。以上の結果から、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の結晶膜の成膜に適した温度は、屈折率がバルクに近くなり、成膜速度が一定となる領域であり、上述の結果からは、300℃から600℃の温度領域となる。

#### 【0059】

上述した成膜時の温度条件により、金属酸化物層の状態は変化し、図4(c)に示した状態となる酸素流量条件で、成膜温度条件を450℃と高くすると、図4(d)及び図4(d')に示すように、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の柱状結晶からなる寸法(グレインサイズ)20~40nm程度の複数の柱状結晶部233の中に、寸法が3~15nm程度の微結晶粒232が観察されるようになる。この状態では、柱状結晶部233が、図4(c)及び図4(c')に示す基部層231に対応している。なお、図4に示すいずれの膜においても、XRD(X線回折法)測定では、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の(117)軸のピークが観測される。また、前述した透過型電子顕微鏡の観察において、微結晶粒232に対する電子線回折により、微結晶粒232は、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の(117)面を持つことが確認されている。

#### 【0060】

一般に、強誘電性を示す材料では、キュリー温度以上では結晶性が保てなくなり、強誘電性が発現されなくなる。例えば、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ などのBiとTiと酸素とから構成される強誘電材料では、キュリー温度が675℃付近である。このため、600℃に近い温度以上になると、ECRプラズマから与えられるエネルギーも加算され、酸素欠損などが起こりやすくなるため、結晶性が悪化し、強誘電性が発現され難くなるものと考えられる。

#### 【0061】

また、X線回折による解析により、上記の温度領域で、酸素流量Cで成膜した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 膜は、(117)配向した膜であることが判明した。このような条件で成膜した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 膜は、100nm程度の厚さにすると2MV/cmを超える十分な電気耐圧性を示すことが確認された。以上に説明したように、ECRスパッタを用い、図3や図5で示される範囲内で $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 膜を形成することにより、膜の組成と特性を制御することが可能となる。

#### 【0062】

ところで、金属酸化物層203は、図6に示す状態も観察されている。図6に示す金属酸化物層203は、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の化学量論的組成に比較して過剰なチタンを含む金属酸化物単一層234と、複数の微結晶粒232が分散している基部層231との積層構造である。図6に示す状態も、図4に示す状態と同様に、透過型電子顕微鏡の観察により確認されている。上述した各金属酸化物層の状態は、形成される下層の状態や、成膜温度、成膜時の酸素流量により変化し、例えば、金属材料からなる下地の上では、酸素流量が図5に示すβ条件の場合、図4(b)もしくは図6に示す状態となることが確認されている。

#### 【0063】

上述したように、微結晶粒が観察される成膜条件の範囲において、基部層が非晶質の状態の場合と柱状結晶が観察される場合とが存在するが、いずれにおいても、微結晶粒の状態には変化がなく、観察される微結晶粒は、寸法が3~15nm程度となっている。このように、微結晶粒が観察される状態の金属酸化物層において、前述したように、低抵抗状



態と同抵抗状態の2つの安定状態が得られ、図4（d）及び図4（d'）に示す状態の薄膜では、上記2つの安定状態が得られない。

#### 【0064】

従って、図4（b）～図4（d'）、及び図6に示す状態となっている金属酸化物層203によれば、図2を用いて説明したように、2つの状態が保持される機能素子を実現することが可能となる。この特性は、上述したECRスパッタにより膜を形成する場合、図3の酸素領域B、Cの条件で形成した膜に得られていることになる。また、図5に示した成膜温度条件に着目すると、上記特性は、成膜速度が低下して安定し、かつ屈折率が上昇して2.6程度に安定する範囲の温度条件で、上述した特性の薄膜が形成できる。

#### 【0065】

上述では、ビスマスとチタンとの2元金属からなる酸化物を例に説明したが、2つの状態が保持されるようになる特性は、少なくとも2つの金属と酸素とから構成されている他の金属酸化物層203においても得られるものと考えられる。少なくとも2つの金属と酸素とから構成され、いずれかの金属が化学量論的な組成に比較して少ない状態となっている層の中に、化学量論的な組成の複数の微結晶粒が分散している状態であれば、図2を用いて説明した特性が発現するものと考えられる。

#### 【0066】

例えば、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、 $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{LiTaO}_3$ 、 $\text{PbNb}_3\text{O}_6$ 、 $\text{PbNaNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{Bi}, \text{La})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ などから金属酸化物層203が構成されていても、いずれかの金属が化学量論的な組成に比較して少ない状態となっている層の中に、化学量論的な組成の複数の微結晶粒が分散している状態であれば、前述した実施例と同様の作用効果が得られるものと考えられる。また、例えばビスマスとチタンとの2元金属からなる酸化物の場合、金属酸化物層203の中にランタン（La）やストロンチウム（ストロンチウム）が添加されている（La, Bi）TiOや（Sr, Bi）TiOのような状態とすることで、各抵抗値の状態を可変制御させることが可能となる。

#### 【0067】

なお、上述した金属酸化物層は、膜厚が厚くなるほど電流が流れ難くなり抵抗が大きくなる。抵抗値の変化を利用して機能素子を実現する場合、低抵抗状態と高抵抗状態の各々の抵抗値が問題となる。例えば、金属酸化物層の膜厚が厚くなると、低抵抗状態の抵抗値が大きくなり、S/N比がとり難くなり、ON、OFFの各状態を判断し難くなる。一方、金属酸化物層の膜厚が薄くなり、リーク電流が支配的になると、ON、OFFの各状態の保持し難くなると共に、高抵抗状態の抵抗値が小さくなり、S/N比がとり難くなる。

#### 【0068】

従って、金属酸化物層は、適宜最適な厚さとした方がよい。例えば、リーク電流の問題を考慮すれば、金属酸化物層は、最低10nmの膜厚があればよい。また、低抵抗状態における抵抗値を考慮すれば、金属酸化物層は300nmより薄くした方がよい。発明者らの実験の結果、金属酸化物層の厚さが30～200nmであれば、前述した機能素子の動作が確認されている。

#### 【0069】

次に、前述した特性を備えた金属酸化物層203におけるEO処理の必要性について考察する。一般に、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の結晶は、ペロブスカイト型ビスマス積層構造の強誘電体であるが、膜厚を40nm以下と薄層化した場合、リーク電流が多く流れるようになるために明確な強誘電性が観測されないことが知られている。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ から構成された金属酸化物層203においても、膜厚が40nm以下になると電流が多く流れるようになり（測定値）、明確な強誘電性が観測されない。これに対し膜厚が40nmを超えて厚くなると、成膜直後の状態では、金属酸化物層203に流れる電流（測定値）が小さくなり、僅かに強誘電性が観測されるようになる。

#### 【0070】

金属酸化物層203は、強誘電性が示されて電流（測定値）が小さい場合には、一般的

な強誘電体と同様に、図7(a)に示すような電流電圧特性を示す。なお、明確な強誘電性を確認できない場合においても、この特性を示すものもある。図7(a)に示す一般的な強誘電体の状態を説明すると、まず、0 Vで0 Aの初期状態から、正の直流電圧を印加していくと、正の電流が流れ始める。流れる電流値は、はじめは穏やかに増加していくが、+4 V以上の電圧を印加すると電流値が大きくなり、+5.3 Vで+2.5 nAの電流値が流れるようになる。

#### 【0071】

この状態から、印加している電圧を順次小さくしていくと、初期値からの電流電圧特性とは異なり、電流が流れない傾向の特性をとるようになる。これは、電圧を小さくするように掃引しているため、キャパシタ間に蓄えられている電荷量が時間とともに減少し、これが負の変位電流として現れるからである。従って、ここで観測されているリーク電流は、実際に膜中を流れているリーク電流に、上述した変位電流が重ね合わさった値に等しい。例えば、電圧を低下させる場合、+4 Vにまで低下すると、電圧を上昇させている場合(+1 nA)とは異なり、+0.1 nA程度しか流れなくなる。しかも、印加する電圧を0 Vに低下させると、-0.5 nAの電流が流れるようになる。

#### 【0072】

さらに、負の電圧を印加していくと、例えば、-4 Vで-2.3 nA程度、-5.3 Vで-2.8 nA程度の負の電流が流れる。この状態から負の電圧を0に近づけていくように、電圧を正の方向に掃引して行くと、今度は先と反対の変位電流が流れるようになる。実際に膜中を通過しているリーク電流に加え、上述した正の変位電流がリーク電流として観測されるため、電圧を負の方向に掃引してきた場合と異なる電流電圧特性を示す。例えば、-4 Vで-0.5 nA程度しか流れず、印加する電圧を0 Vにしても、+1 nAの正電流が流れるようになる。

#### 【0073】

以上に説明したように、リーク電流が小さい場合には、変位電流の振る舞いが支配的になるため、電圧を掃引する方向（電圧の増加，減少）の違いによる、電流電圧特性の変化が顕著に観測される。しかしながら、このような現象は、キャパシタ間の電圧の時間変化に伴う電荷量の時間変化が、掃引の方向により正負の異なる変位電流として現れることが原因で生じているため、電圧の掃引速度を遅くしていくと消失していく現象である。例えば、先と同様の素子において異なる掃引速度で電流電圧を測定すると、図7(b)に示すように、特性に変化が現れる。図7(b)から明らかなように、掃引速度が遅い方が、掃引方向の違いによる電流電圧特性の変化が小さい。また、掃引速度をさらに遅くして準静的な掃引をすれば、掃引方向にかかわらず、電流電圧特性は同じになり、実際に膜中を通過するリーク電流の特性のみが観測されるようになる。

#### 【0074】

従って、図7(a)に示した電流電圧特性のヒステリシスに似た現象は、電圧の掃引により正負の異なる変位電流が、実際に膜中を流れるリーク電流に重ね合わさったために観測されているだけである。これは、素子の抵抗変化（実際の膜中を流れるリーク電流値の変化）とは全く関係なく起こる現象であり、一般の強誘電体を含む誘電体キャパシタで観測され得る現象である。また、当然ながら、このような電流特性の変化をメモリ動作として利用することは、原理的に不可能である。

#### 【0075】

また、一般的に耐圧が高い絶縁膜や強誘電体膜においては、5 Vを超える高い電圧を印加することで、膜が絶縁破壊することもある。例えば、耐圧が高い強誘電体からなる例えば膜厚200 nm以上の強誘電体薄膜に、高い電圧を印加した場合について以下に示す。図8に示すように、+15 Vまで印加しても、 $10^{-9}$  A程度の微少な電流しか流れないが、これ以上の電圧を印加すると急激に電流が流れるようになり、薄膜自体が破損する絶縁破壊（ブレイクダウン）を引き起こす。このように絶縁破壊した薄膜は、これ以降常に大きな電流が流れる状態となり、2つ以上の抵抗値を持つ状態は得られない。

#### 【0076】



以上に説明した強誘電体における特性に対し、図4などに示したように、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の化学量論的組成に比較して過剰なチタンを含む層からなる基部層の中に、粒径3～15 nm程度の複数の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の微結晶粒が分散している金属酸化物層203は、膜厚40 nm程度の状態では、図9に示すような電流電圧特性を示す。まず、図7を用いて説明したように、ECRスパッタ法により金属酸化物層203を形成して機能素子を形成した初期の段階では、+14 Vまで電圧を印加しても、 $10^{-9}$  A程度の微少な電流しか流れない高い電気耐圧を示す状態となっている。

#### 【0077】

さらに、+15 V以上の電圧を印加すると、図8に示した特性と同様に、急激に電流が流れるようになる。しかしながら、金属酸化物層203では、高電圧を印加して電流が流れる状態となった後に負の電圧を印加すると、 $-10^{-2}$  A程度の電流が流れるが、印加する負の電圧を-2 V程度とすると、急に電流が流れない高抵抗の状態となる。この後、この状態から正の電圧を印加しても、高抵抗状態を保持したままの電流電圧特性となるが、+2.5 V程度で急激に電流値が大きくなり、再び低抵抗状態に戻る。なお、図9は、これらの抵抗変化の状態を示す特性図である。

#### 【0078】

以上に説明したように、金属酸化物層203は、40 nm程度以上の膜厚においては、電気耐圧の大きい成膜初期状態において、+15 V程度の高い電圧を印加することで、図2に示すような、特徴的な電流電圧特性が発現されるようになる。このように、金属酸化物層203は、膜厚が厚く電氣的な耐圧が高い状態で成膜した状態では、図1に示した電氣的処理装置によりEO処理をすることで、前述した各特性を示すようになり、機能素子などを実現することが可能となる。なお、電氣的処理装置は、RFプラズマによりプラズマを生成する装置であってもよい。ただし、RFプラズマではイオンエネルギーが100～200 eVと大きいため、生成されて作用するプラズマのエネルギーを低下させる機構が必要となる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【0079】

【図1】本発明の実施の形態における電氣的処理装置の構成例を概略的に示す構成図(a)と、部分を拡大して示す説明図(b)、及び部分を拡大して示す構成図(c)である。

【図2】下部電極層202に印加する電圧をゼロから負の方向に減少させた後にゼロに戻し、さらに正の方向に増加させ、最後に再びゼロに戻したときに金属酸化物層203を流れる電流値が描くヒステリシスの状態を示す特性図である。

【図3】ECRスパッタ法を用いて $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を成膜した場合の、導入した酸素流量に対する成膜速度の変化を示した特性図である。

【図4】作製したピスマスとチタンと酸素とを含む薄膜の断面を透過型電子顕微鏡で観察した結果を示す顕微鏡写真と説明図である。

【図5】基板温度に対する成膜速度と屈折率の変化を示した特性図である。

【図6】作製したピスマスとチタンと酸素とを含む薄膜の断面を透過型電子顕微鏡で観察した結果を示す説明図である。

【図7】一般的な強誘電体における電流電圧特性を示す特性図である。

【図8】強誘電体における絶縁破壊（ブレイクダウン）の状態を示す説明図である。

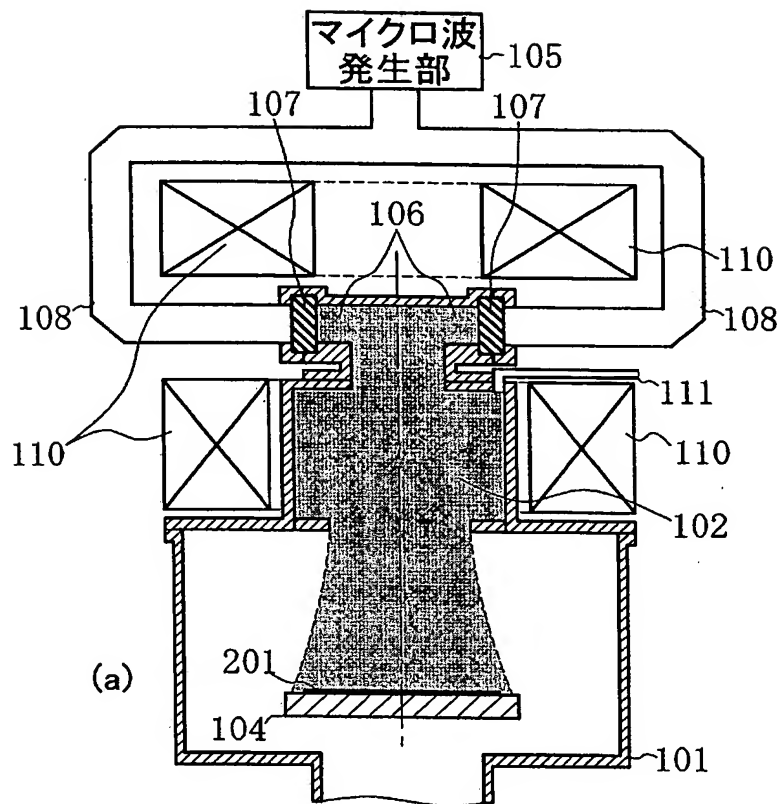
【図9】膜厚40 nm程度の金属酸化物層203における電流電圧特性について説明するための特性図である。

#### 【符号の説明】

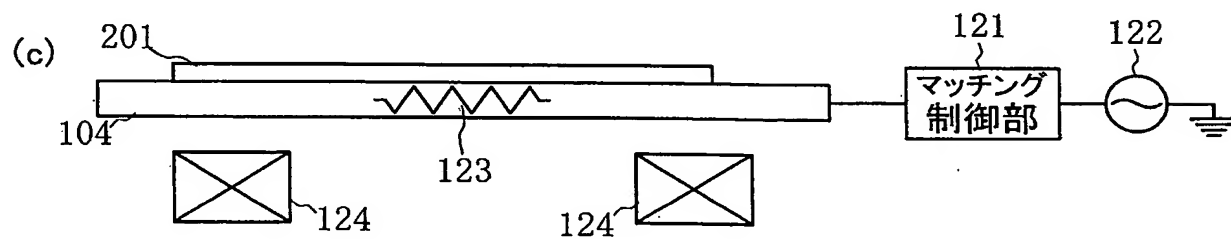
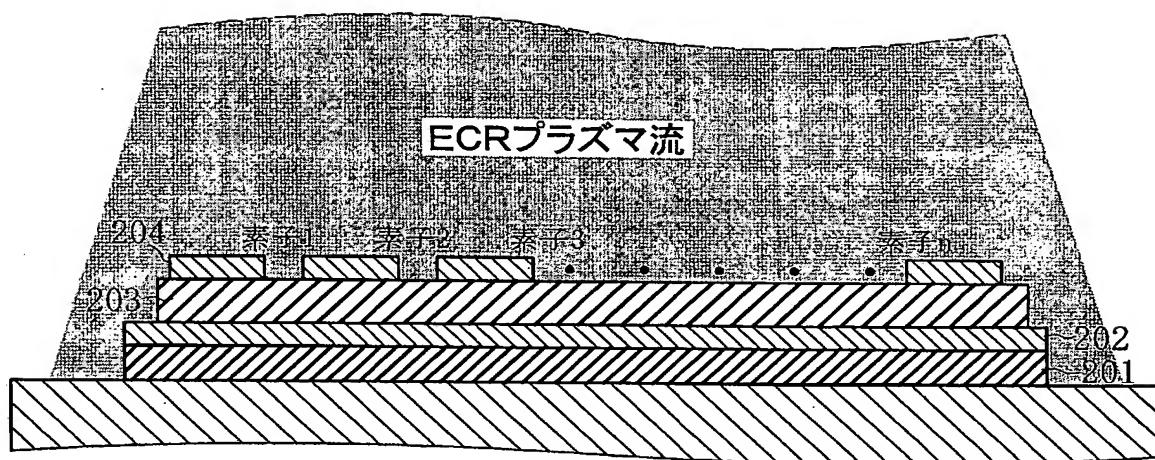
##### 【0080】

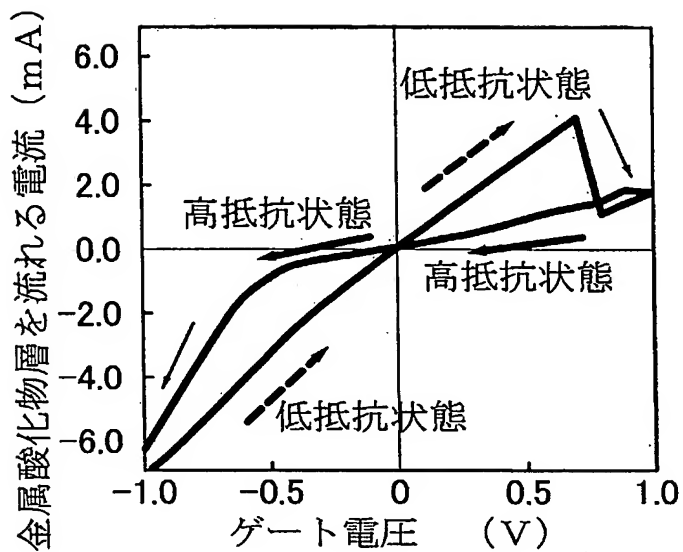
101…処理室、102…プラズマ生成室、104…基板ホルダ、105…マイクロ波発生部、106…真空導波管、107…石英窓、108…導波管、110…磁気コイル（磁場形成手段）、111…不活性ガス導入部、121…マッチング制御部、122…高周波電源、123…ヒータ（基板加熱機構）、201…基板、202…下部電極層、203

“金属氧化物层、ZnS”上部电极。

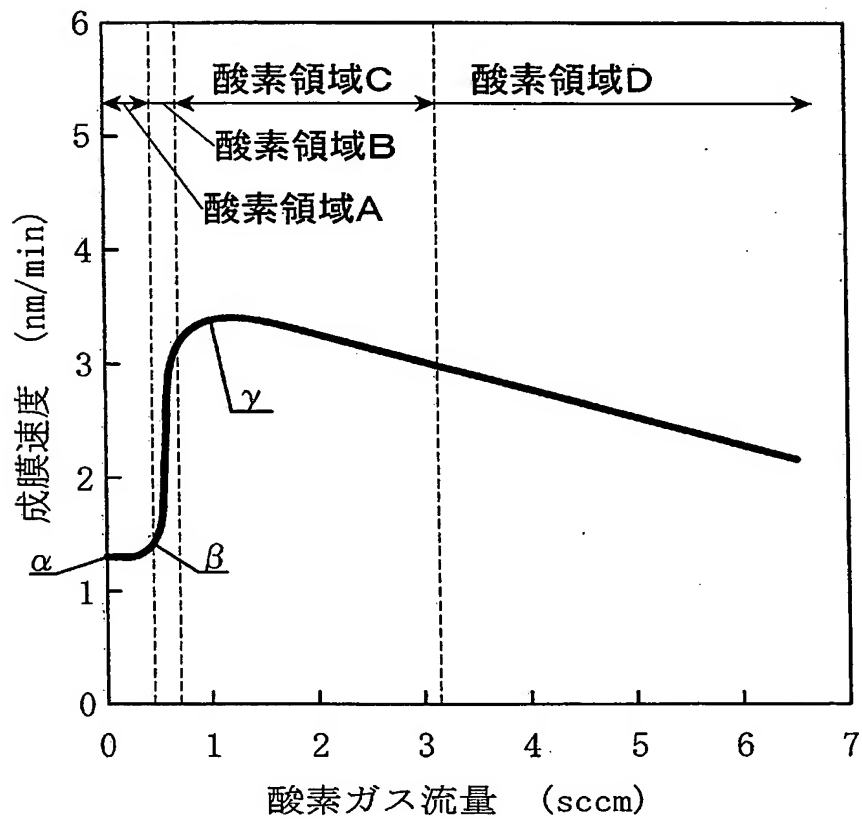


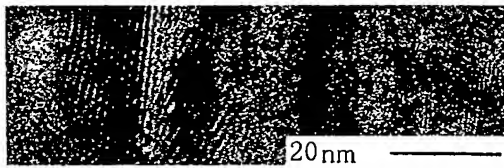
(b)



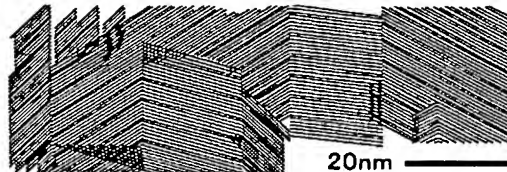


【図 3】

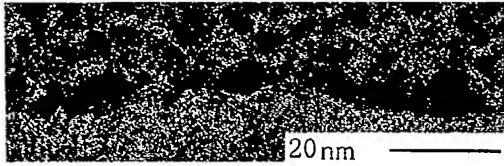




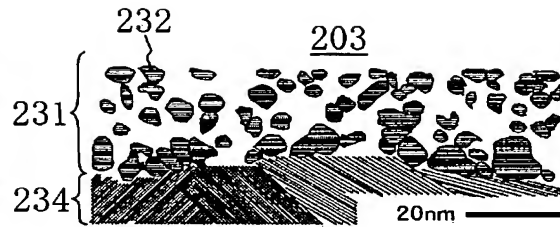
(a)



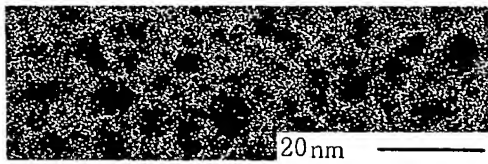
(a')



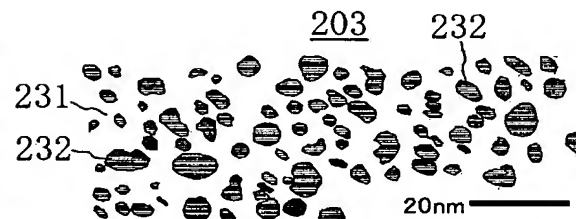
(b)



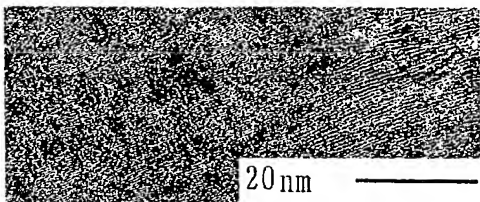
(b')



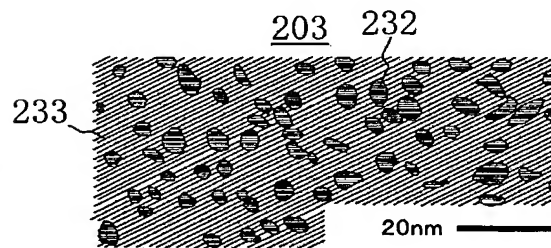
(c)



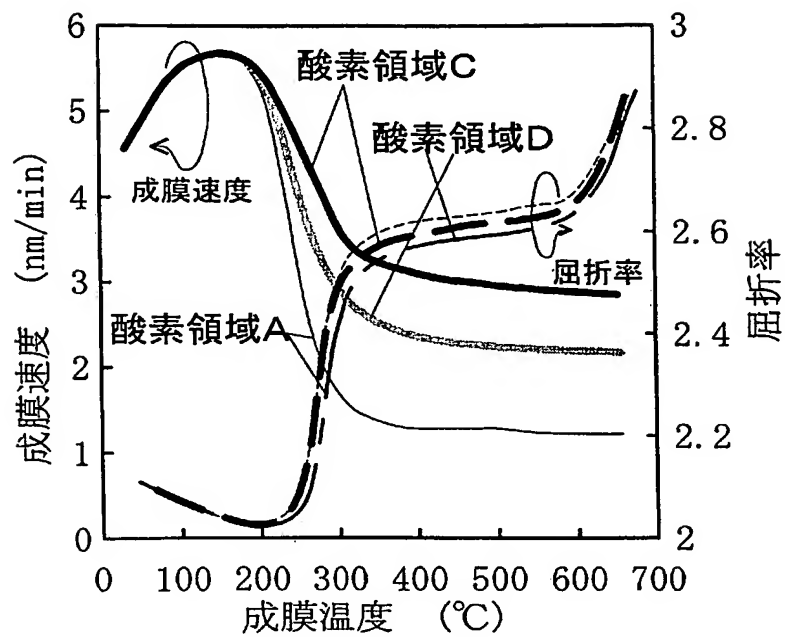
(c')



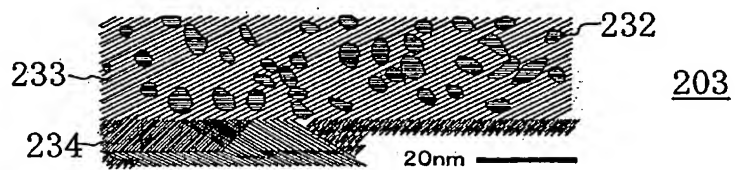
(d)

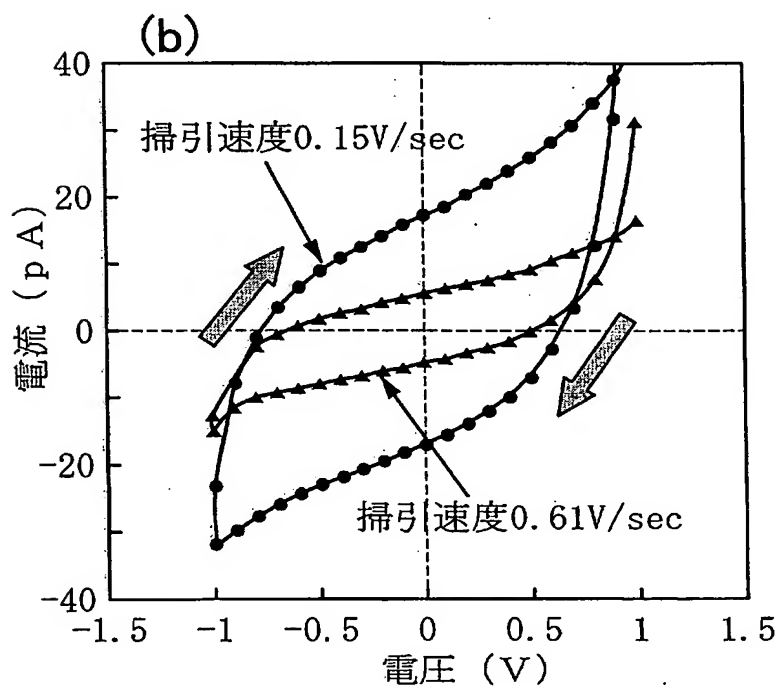
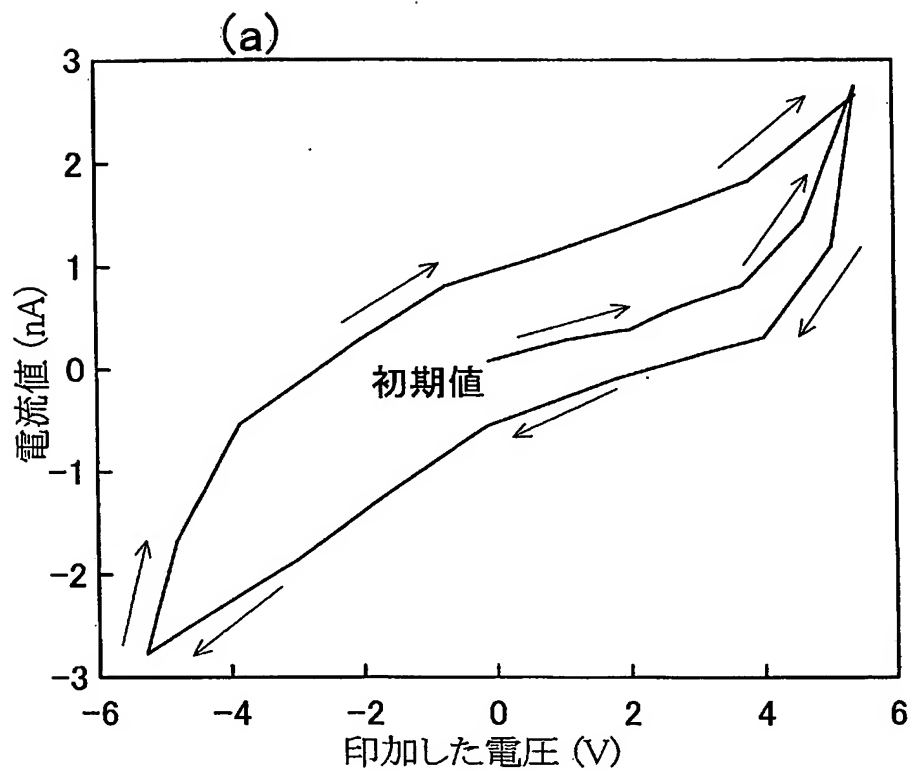


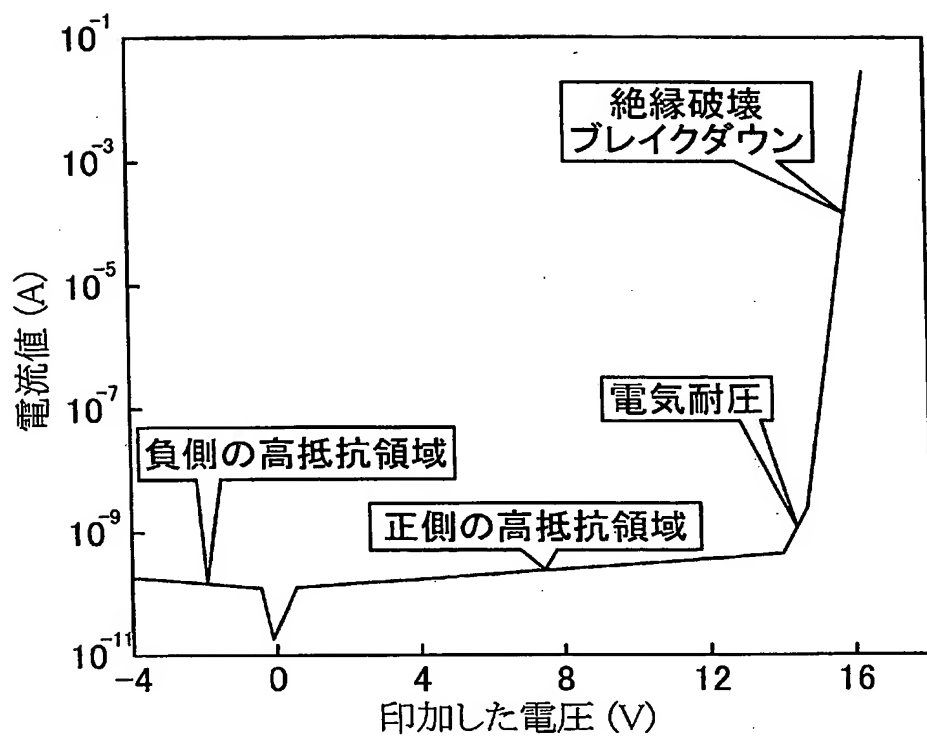
(d')



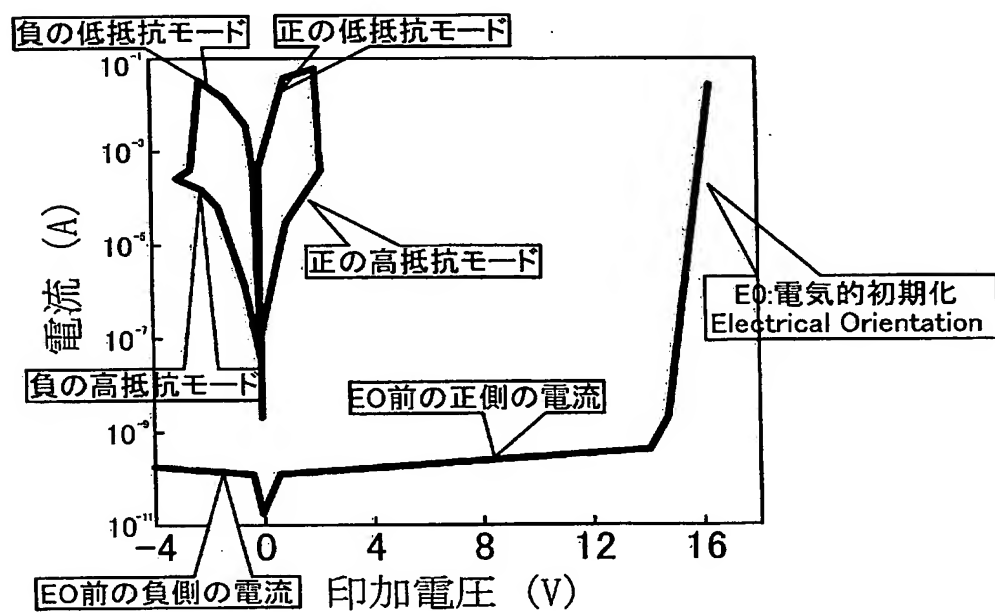
【圖 6】







【図 9】





【要 約】

【課題】 より安定に状態の保持が得られるなど、金属酸化物から構成された材料を用いて安定した動作が得られる素子を作製するために用いる新たな処理装置を提供する。

【解決手段】 プラズマ生成室 102 内に電子サイクロトロン共鳴 (ECR) プラズマを発生させる。ECR プラズマは、磁気コイル 110 からの発散磁場により、基板ホルダ 104 の方向にプラズマ流を形成する。生成された ECR プラズマのうち、電子は磁気コイル 110 で形成される発散磁場によりプラズマ生成室 102 より処理室 101 の側に引き出され、基板 201 の表面に照射される。下部電極層 202 に接続する配線の一端をプラズマ流の周辺部に晒し、上部電極 204 がプラズマ流中の中央部に晒される状態とすれば、プラズマ流中の分布から発生する電位差で、これら 2 つの電極間に電圧が印加される。

【選択図】 図 1

0 0 0 0 0 4 2 2 6

19990715

住所変更

5 9 1 0 2 9 2 8 6

東京都千代田区大手町二丁目3番1号

日本電信電話株式会社

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP2005/013413

International filing date: 21 July 2005 (21.07.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2005-111756  
Filing date: 08 April 2005 (08.04.2005)

Date of receipt at the International Bureau: 25 August 2005 (25.08.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**